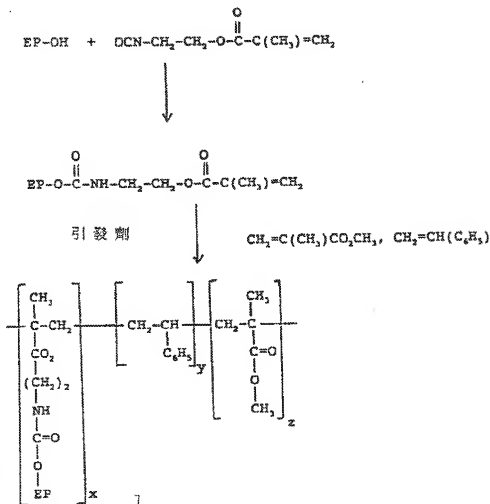


五、發明說明 (41)

行此種共聚反應之苯乙烯類或(甲基)丙烯酸酯類共聚單體組合進行慣用自由基或陰離子聚合反應。使用苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯充作共聚單體之前述分支聚合物可以下列程式表示：

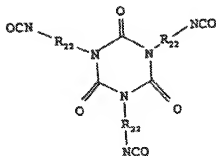


其中，x 係 5 至 30 重量 % 之 IEM 衍生聚烯烴臂，y 係 2.5 至 6.5 重量 % 苯乙烯且 z 係 3.0 至 7.0 重量 % 之甲基

五、發明說明 (42)

甲基丙烯酸酯。

依本發明其它具體化實例，亦可使用多官能異氰酸酯或延伸之異氰酸酯形成反應聚合物主幹。可使用之技術之一係以異氰酸酯與可三聚形成一種非常安定之六原子環結構之已知能力為底。此種化合物已知為異氰脲酸酯，且具有以下結構：



其中， R_{22} 係一個具有1至8個碳原子之烷基，一個芳基，一個烷基苯基。更常見市售異氰酸酯係由1, 6-二異氰酸基六甲烯，2, 4-二異氰酸甲苯基酯，異佛爾酮二異氰酸酯，二異氰酸甲苯胺酯，二異氰酸4, 4'-二環己基甲烷酯三聚作用形成之三聚體。該異氰脲酸酯可與一種胺基或羥基末端之聚烯烴前臂反應形成一種具有三個臂之分支聚烯烴。或者，該反應於一至二個臂結合代替一種「直線聚烯烴」後停止，充作更常具具有更高分子量之聚烯烴。該「直線聚烯烴」可與具有多羥官能基或多胺官能基之單體，如前述簡單多元醇和三聚氰胺及其衍生物提供者偶合。本發明實例中適用之多元醇包括丙三醇，乙二醇，季戊四醇，普路拉寇 (Pluracol®) 多元醇，苯，三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

張

打

五、發明說明 (43)

(烷基氨基) 苯 , 三羥甲基丙烷 , 三羥基苯 , 三氨基苯第一直生代樹枝狀體分子係由二胺 (或多元胺) 與氧化乙烯 , 諸如冠卓爾 (Quadrols[®]) (BASF Wyandotte Corporation 商標) 三羧酸等反應形成。利用脲 / 胺酯連結有利於製備具有 6 至 24 個臂之分支聚烯烴。

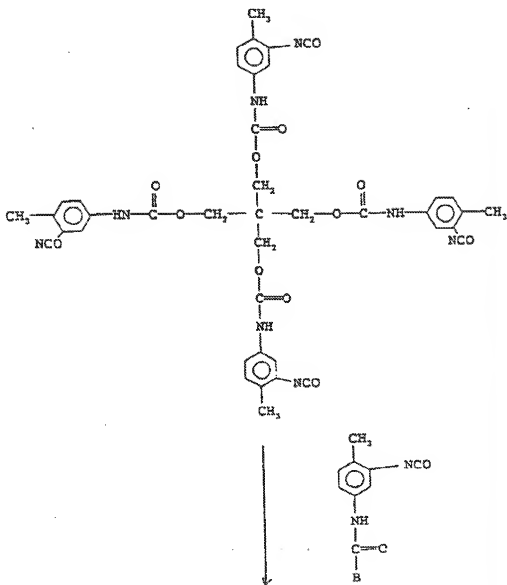
本發明中充作主幹之“經延伸之異氰酸酯”視選擇性二異氰酸酯與多元醇或三聚氰胺反應,隨後當過量二異氰酸甲苯酯與季戊四醇反應時,與下列程式表式之對應選擇性嵌段異氰酸酯第二次三聚:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (44)



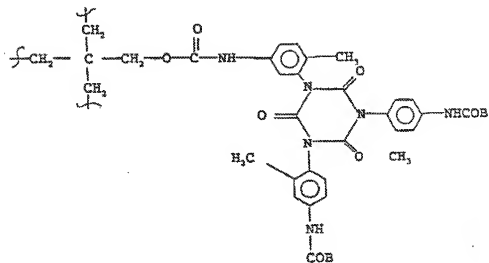
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

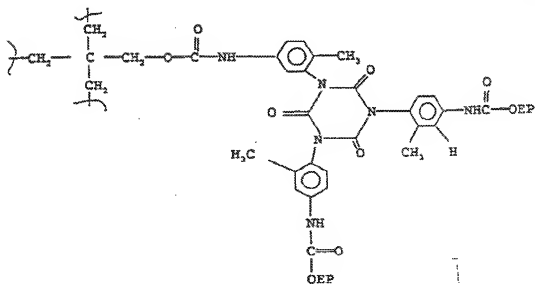
五、發明說明 ()

45



↓ 熱，去嵌段

↓ EP-OH (EP-NH₂)



經淨師中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (46)

本技藝中所知之「選擇性二異氰酸酯」係二個非相等反應之 N C O 基，即，N C O 基之一最好進行嵌段和三聚反應，留下另一個 N C O 進行後續化學改善作用。二異氰酸甲苯酯和二異氰酸異佛爾酮酯（見 J. 塗層技術 (Coating Technology) 5 4 卷，6 8 7 號，1 9 8 2，4 3 頁）係選擇性二異氰酸酯實例。

「延伸之異氰酸酯」主幹亦可以多元醇和選擇性之二異氰酸酯交替反應製備。該種主幹之實例係由第一三羥甲基丙烷與二異氰酸甲苯酯反應製。最初該對位 N C O 基不在反應之列。該異氰酸酯再與季戊四醇反應產生一種具有 9 個羥基之核分子。其可與一種當量之二異氰酸甲苯酯反應製成一種具有 9 個異氰酸酯基之分支主幹，當其與羥基或胺基末端聚烯烴反應時，會產生一種 9 個臂之分支聚烯烴。一種異氰酸酯或其它三異氰酸酯與其它多元醇和選擇性二異氰酸酯依序反應可產生一種具有 6 至 1 5 個臂之主幹。

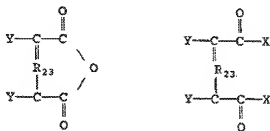
本發明形成之聚烯烴安定，而且可藉由另外之化學反應改良之。此種反應係利用自由基接枝反應或接枝聚合反應官能化。聚烯烴接枝聚合物係熟悉本技藝者之已知者。可使用同樣之化學反應接枝本發明分支聚烯烴。適用之接枝單體包括不飽和二羧酸酐及其對應酸，最好為具有下列通式者：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

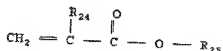
訂

五、發明說明 (47)



其中 R_{23} 係具有 0 至 4 個碳原子之烷基，Y 最好為氫，但是亦可為一種有機基，諸如分支或直鏈烷基，一種酐，一種酮基，一種雜環基或其它含 1 至 12 個碳原子之有機基。另外，Y 可為一種鹵素，諸如氯，溴或碘。X 可為 OH 或一烷氧基，其中，烷基含有 1 至 8 個碳原子。這些接枝單體中較佳者係順式丁烯二酸酐，衣康酸酐。

亦適於充作官能化分支聚烯烴之接枝單體係烯烴不飽和羧酸單體衍生物，諸如丙烯酸或甲基丙烯酸或其酯類，同樣為熟悉本技藝者已知之接枝單體。通常，丙烯酸和甲基丙烯酸衍生物含有 4 至 16 個碳原子。該丙烯酸和甲基丙烯酸接枝單體中較佳者具有下列結構：



其中， R_{24} 係氫或 C_1 至 C_4 烷基（例如，甲基，乙基等）， R_{25} 係由 C_1 至 C_8 烷基，酮官能烷基，環氧官能烷基， $-NH_2$ 或 $-NR_2$ （其中 R 可為 H 或 C_1 至 C_8 烴，且二個 R 基必須相同）組成之集合中選出。丙烯酸或甲基丙烯酸接枝單體集合中特佳者係甲基丙烯酸縮水甘油酯，甲

五、發明說明 (48)

基丙烯酸酯，甲基甲基丙烯酸酯，乙基甲基丙烯酸酯和氨基丙基甲基丙烯酸酯以及丙烯酸胺。

可用於官能化分支聚烯烴之其它接枝單體集合係含有 2 至 25 個碳原子之乙烯基胺，最好是雜環乙烯基胺。此種胺已知為官能化接枝單體，而且包括烯丙基胺，N-乙烯基吡啶，N-乙烯基吡咯烷酮，乙烯基內醯胺，乙烯基吡嗪，乙烯基咪唑和乙烯基噻唑，如 2-乙烯基吡啶，N-乙烯基吡咯烷酮，乙烯基己內醯胺，1-乙烯基咪唑，烯丙基胺，4-甲基-5-乙烯基噻唑和 9-乙烯基吡嗪。此種接枝聚合物詳述於 U. S. 專利 4, 340, 689 號，本文提出該揭示以供參考。

如熟悉本技藝者所認可，其它先前技藝所述適於官能化分支聚烯烴之乙烯基單體同樣可於本發明實例中使用。此種另外之乙烯基化合物實例係乙烯基矽烷和乙烯基苄基鹵化物，如乙烯基三甲氧基矽烷，乙烯基二乙基氧矽烷，乙烯基苄基氧等。適用矽烷接枝單體之另外敘述於 U. S. 專利 4, 340, 689 號，本文提出該揭示以供參考。

該聚合物之組成係由傅利葉轉換紅外線光譜學測定。該聚合物分子量係於 150℃ 下，使用 1, 2, 4-三氯苯充作溶劑之體積排斥色層分析差別黏度計 (SEC-DU) 測定。該 SEC-DU 技術係用於計算數量平均分子量 (M_n)，重量平均分子量 (M_w) 和分子量分佈 ($MWD = M_w / M_n$)。該分支聚合物之臂數自定義為該分

(將此圖讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (49)

支聚合物 S E C - D U 色層譜頂部分子量對原聚烯烴 (偶合反應前) S E C - D U 之比率。因此，本文定義之臂數量為實驗用主幹上臂之平均數。末端不飽和種類和不飽和度係由普騰核磁共振光譜 ($^1\text{H} - \text{NMR}$)，且指出每 100,000 個碳原子為一組。

製備末端不飽和聚烯烴聚合物 A

於一個 1.5 公升 (l) 之分批反應器中進行乙烯 - 丙烯聚合作用。於該反應器中裝入 300 ml 己烷。隨後以乙烯 (C 2) 和丙烯 (C 3) 加壓至 0.8 MPa 並調節使頭部丙烯對乙烯之莫耳比為 2 : 1。該反應器溫度維持 40 °C。其次將 4 微莫耳之

$\text{S} (2 - \text{Ind}) _2 \text{ZrCl}_2$ (疏橋二氯化二茚基鋯) 和 5 m 莫耳之甲基鋁氧烷裝入該反應器。該單體聚合時，將 200 標準公升 / 小時 (sl / hr) 丙烯和 100 sl / hr 乙烯加入該反應器儘可能使濃度維持一定。30 分鐘後，將該反應器減壓終止聚合作用。該聚合溶液還原，溶劑蒸發並於真空 80 °C 下乾燥該聚合物。形成之聚合物分析資料如下：

$$\text{M}_n (\text{g} / \text{莫耳}) = 1320 \quad \text{C}3 (\text{wt} \%) : 56$$

$$\text{M}_n (\text{g} / \text{莫耳}) = 2500 \quad 395 \text{ 乙烯基基團}$$

$$\text{MWD} = 1.9 \quad 935 \text{ 乙烯基二烯基團}$$

五、發明說明 (50)

聚合物 B

於 1 . 5 ℓ 連續攪拌型反應器中進行乙烯—丙烯聚合作用。將溶劑，單體和觸媒組份連續進料至反應器中，且由該反應器連續去除聚合物溶液。使用下列參數：

己烷 (kg / h r) = 1 . 6 7	觸媒 (Et (1 - I n d) ₂ Z r C l ₂) (μ 莫耳 / h r) = 2 0
乙烯 (S l / h r) = 1 3 8	共觸媒 (甲基鋁氧烷) (m 莫耳 / h r) = 1 0
丙烯 (S l / h r) = 4 2 9	聚合溫度 (° C) = 3 5
製造率 (g / h r) = 1 7 3	反應停留時間 (分鐘) = 1 5

形成之聚合物分析資料如下：

M n (kg / 莫耳) = 2 8	C s (w t %) = 5 3
M w (kg / 莫耳) = 6 1	9 乙 烯 基 基 團
M W D = 2 . 1	4 0 乙 烯 基 二 烯 基 團

聚合物 C

進行如上述聚合物 B 之乙烯—丙烯聚合作用。將溶劑，單體和觸媒組份連續進料至反應器，並由反應器連續去

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (51)

除聚合物溶劑。使用下列參數：

己烷 (kg / h r) = 1 . 6 4	觸媒 [Et (1 -
	Ind) ₂ Z r Cl ₂]
	(m 莫耳 / h r) = 2 5
乙烷 (kg / h r) = 1 4 3	共觸媒 (甲基鋁氧烷)
	(m 莫耳 / h r) = 1 2
丙烯 (kg / h r) = 4 4 2	聚合溫度 (°C) = 4 0
製造率 (g / h r) = 1 8 9	反應停留時間 (分鐘) =
	1 5

形成之聚合物分析資料如下：

M n (kg / 莫耳) = 2 4	C ₃ (w t %) = 5 2
M w (kg / 莫耳) = 5 8	1 7 乙 烯 基 基 團
M W D = 2 . 5	5 0 乙 烯 基 二 烯 基 團

聚合物 D

依聚合物 A 之程序進行乙烯之聚合作用。以 7 5 0 m l 五甲基庚烷進料至反應器。隨後，僅以乙烯將反應器加壓至 0 . 8 M P a 。將反應器溫度維持在 1 8 5 °C 。其次將載有 T i 觸媒之 M g C l ₂ (其中 T i 濃度為 0 . 0 0 2 m 莫耳 / l) 與 0 . 0 5 m 莫耳 / l 之三乙基鋁進料至該反應器。聚合作用時，儘可能維持一定之乙烯壓力。1 0 分鐘後，將反應器減壓終止該聚合作用。蒸發

五、發明說明 (52)

該溶劑並於真空 60 °C 下乾燥復原該聚合物。該聚合物分析如下：

M_n (kg / 莫耳) = 1643 乙烯基基團

M_w (kg / 莫耳) = 556 內部 C = C

$MWD = 3.5$

聚合物 E

依聚合物 A 之程序進行丙烯聚合作用。該反應器裝填 500 mℓ 庚烷。隨後，僅以丙烯將該反應器 70 壓至 0.7 MPa。反應器溫度維持於 40 °C。其次，將 10 微莫耳之 $Me_2Si(2,4-Me_2Cp)_2ZrCl_2$ (二甲基甲矽烷基橋二(2,4-二甲基環戊二烯)二氯化鉍) 和 32 m 莫耳之甲基鋁氧烷進料至反應器。聚合作用時，丙烯壓力儘可能維持一定。30 分鐘後，將該反應器減壓終止聚合作用。將溶劑蒸發並於真空 60 °C 下乾燥復原該聚合物。分析結果如下：

M_n (kg / 莫耳) = 55250 個乙烯基二烯基團

M_w (kg / 莫耳) = 9.2

$MWD = 1.7$

聚合物 F

依聚合物 B 之程序進行乙烯-丙烯-1-辛烯之三聚

五、發明說明 (53)

作用。將溶劑，單體和觸媒組份連續進料至反應器，並由反應器連續去除聚合物溶液。使用下列參數：

己烷 (kg / h r) = 2 . 3 2 觸媒 V O C l ₃ / 促進劑
(m 莫耳 / h r) =
0 . 8 / 3 . 2

乙烯 (S l / h r) = 9 1 共觸媒 (E t ₂ A l C l) (m 莫耳 / h r) =
2 1

丙烯 (S l / h r) = 1 5 3 聚合溫度 (° C) = 3 9
辛烯 (m l / h r) = 2 1 4 反應停留時間 (分鐘) =
1 3

製造率 (g / h r) = 1 9 0

使用二氯苯基醋酸乙基酯充作觸媒之促進劑。形成之聚合物分析資料如下：

M n (kg / 莫耳) = 3 2 C 2 / C 3 / C 4 (莫耳 %) = 6 6 / 2 8 / 5

M w (kg / 莫耳) = 7 6 4 個乙烯基基團

M W D = 2 . 4 1 8 個乙烯基二烯基團

1 9 個反乙烯基基團

聚烯烃之純化

五、發明說明 (54)

某些實例中，必須利用官能化作用或前臂之偶合去除觸媒和共觸媒殘餘。聚合物溶解於己烷中，並以 4 N 氫化氫溶液清洗。隨後該己烷層以水清洗三次，然後將己烷蒸發，並於 80 °C 真空中乾燥形成之聚合物。

末端不飽和聚烯烴與聚氫矽烷之反應實施例 1

將溶解於甲苯之聚合物 A 與聚甲基氫矽氧烷（其每個分子平均含有 4.8 個 Si-H 基），該聚合物 A 中之 C = C 與矽氧烷中 Si-H 鍵為 1 : 1 莫耳比。每莫耳 C = C 添加 0.022 莫耳溶於於異丙醇中之 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。該反應混合物於 80 °C 攪拌 48 小時。於 80 °C 真空下蒸發溶劑後還原之聚合物以 SEC-DU 分析，具有 4.8 個臂。

實施例 2

將溶於五甲基庚烷之聚合物 B 以 1000 / 1 之莫耳比與溶於四氫呋喃之 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合。將每個分子平均含有 3.5 個 Si-H 基之聚甲基氫矽氧烷加入該反應混合物中，如此 Si-H 對聚合物 B 中之莫耳比為 5 / 1。該反應混合物於 140 °C 攪拌 14 天。將 80 °C 真空下蒸發溶劑混合物後收集之聚合物以 SEC-DU 分析之，其含有 5 個臂。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (55)

實施例 3

將溶於甲苯中之聚合物 B 以 1 0 0 0 / 1 莫耳比與溶於四氫呋喃中之 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 混合。將每個分子平均含有 4 8 個 Si-H 基之聚甲基氫矽氧烷加入反應混合物中，使 Si-H 對聚合物 B 中之 $C=C$ 莫耳比為 5 / 1。該反應混合物於 90 °C 攪拌 5 天，每天都添加等整分之觸媒。以 SEC-DU 分析於真空 80 °C 下蒸發溶劑後復原之聚合物，其含有 1 0 個臂。

實施例 4

以實施例 3 之程序將聚合物 C 與聚甲基氫矽氧烷反應，Si-H 對聚合物 C 中之 $C=C$ 莫耳比為 6 / 1。分析反應復原之聚合物，其含有 8 個臂。

實施例 5

將溶於甲苯中之聚合物 C 與亦溶於甲苯中之 $Pt(PPh_3)_4$ 以莫耳比 1 0 0 0 / 1 混合。將實施例 1 中之聚甲基氫矽氧烷加入反應混合物中，使 Si-H 與聚合物 C 之 $C=C$ 莫耳比為 5 / 1。該反應混合物於 40 °C 攪拌 5 天後，復原之聚合物經分析含有 4 6 個臂。

實施例 6

將溶於二甲苯之聚合物 D (一種末端不飽和聚乙烯)

五、發明說明 (56)

與溶於四氫呋喃之 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以 1000 / 1 莫耳比混合。將實施例 1 中溶於甲苯之聚甲基矽氧烷加入，使 Si-H 對聚合物中 $\text{C}=\text{C}$ 莫耳比為 5 / 1。將形成之混合物於 110 °C 攪拌 4 天。於 80 °C 真空下蒸發溶劑復原之聚合物經分析含有 4 個臂。

實施例 7

將末端不飽和聚丙烯之聚合物 E 依實施例 6 之程序反應。復原之聚合物經分析含有 8 個臂。

實施例 8

將末端不飽和聚合物 F 依實施例 6 反應，但是：使用溶於甲苯之 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 充作觸媒，且該反應混合物於 90 °C 攪拌 14 天。復原之聚合物經分析含有 6 個臂。

矽烷末端聚烯烴之製備與其聚合產生一種具有聚烯烴臂之聚矽氧烷主幹

實施例 9

將溶於甲苯之聚合物 A 與溶於甲苯之 HSiCl_3 (三氯矽烷) 混合，其莫耳比為每 30 個 Si-H 中有 1 個聚合物 A 中之 $\text{C}=\text{C}$ 。將溶於異丙醇之 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以 0.012 / $\text{C}=\text{C}$ 莫耳比加入該反應混合物中。該反應混合物於 25 °C 攪拌 2 天，然後於 80 °C 真空

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

聚

訂

五、發明說明 (57)

下蒸發該溶劑與過量之三氯矽烷復原該聚合物。

然後將復原之聚合物再溶解於甲苯中。加入 3 莫耳丁醇，於 60 °C 攪拌一天進行該反應。添加過量水後，再攪拌該混合物 1 天。復原之聚合物含有 20 個臂。

末端不飽和聚烯烴之羥基和胺基衍生作用

實施例 10

(a) 將溶於四氫呋喃之聚合物 A 和溶於四氫呋喃之 9 - 芴雙環 [3 . 3 . 1] 壬烷 (9 - BBN) 以 B - H 對聚合物 A 中 C = C 莫耳比為 1 / 1 之比例混合。於 40 °C 攪拌該反應混合物 2 小時。

(b) 將上述反應混合物冷卻至 0 °C。將組份對聚合物 A 中 C = C 之莫耳比分別為 1 . 9 / 1 和 7 . 5 / 1 之氫氧化鈉 (水中 6 M，不含氧) 與過氧化氫 (於水中 30 %) 加入。然後加熱該混合物至 50 °C，並維持該溫度攪拌 2 小時。蒸發去除該有機溶劑，並將形成之混合物溶於汽油。這些層分離後，以 5 % HCl 溶液清洗該有機層，然後再以水清洗三次。蒸發該石油以復原經末端聚合物 A (聚合物 A - OH)，隨後於真空 60 °C 乾燥之。

(c) 將上述程序 (a) 製備之反應混合物於室溫下以聚合物 A 中 C = C 對氫氧化鉍中 N 莫耳比 1 / 1 之比例下，以 NH₄OH 溶液 (25 wt %，不含氧) 處理之。然後，緩慢加入含等莫耳量之 NaOC₂H₅ (13 % 活性

五、發明說明 (58)

C 2, 不含氧), 該形成混合物再攪拌 3 至 4 小時, 蒸發該有機溶劑並加入汽油以溶解該聚合物。將三當量之甲醇加入, 使該聚合物沉澱。過濾並於真空 60 °C 乾燥復原該胺末端聚合物 A (聚合物 A - NH₂)。

經或胺末端聚烯烴與聚丙烯醯氯之反應

實施例 1 1

(a) 將聚合物 10 (b) 製備之聚合物 A - OH 溶於四氫呋喃, 並與溶於四氫呋喃之聚丙烯醯氯 (Mw = 2000) 混合使聚烯烴中 - OH 對聚丙烯醯氯之莫耳比為 1 / 0.065。將催化數量之吡啶加入, 並於 50 °C 攪拌該溶液 5 天。於 80 °C 真空下蒸發該溶劑後復原之聚合物經測量有 18 個臂。該聚烯烴經由酯基連結。

(b) 將實施例 10 (c) 製備之聚合物 A - NH₂ 溶於四氫呋喃, 並與同實施例 11 (a) 之聚丙烯醯氯 (Mw = 2000) 反應。該聚烯烴臂經由醯胺基連結。

甲基丙烯酸酯末端聚烯烴之自由基聚合反應

實施例 1 2

(a) 將實施例 10 (b) 所製之聚合物 A - OH 溶於仲甲基氯中, 並與存在催化數量吡啶之過量甲基丙烯酸酯於室溫攪拌 3 天反應之。以慣用技術復原並純化該甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

第

打

五、發明說明 (59)

丙烯醯酯末端聚烯烴 (聚合物 A - O - MA) 。

(b) 將甲基丙烯酸酯末端聚烯烴溶於四氫呋喃中，並以 1 / 0 . 1 6 C = C / 過氧化物之莫耳比與二枯基化過氧混合。該溶液於 2 0 0 °C 加熱 3 小時。於 8 0 °C 真空蒸發該溶劑，並將殘餘物溶於汽油中。加入甲醇使該聚合物沉澱，於真空 6 0 °C 乾燥後分析之，其含有 2 9 個臂。該聚烯烴臂經由酯基連結。

甲基丙烯酸酯末端聚烯烴與乙二醇二甲基丙烯酸乙酯之共聚作用

實施例 1 3

依實施例 1 0 a , b 和 1 2 a 步驟製備甲基丙烯酸酯末端聚合物 B 並純化之。將該聚合物溶於四氫呋喃中，並加入丙烯醯酯單體對聚合物 B - O - MA 莫耳比分別為 1 6 / 1 和 3 / 1 之甲基丙烯酸甲酯和二甲基丙烯酸仲乙基 2 二醇酯。以 0 . 1 6 / 1 聚合物中 C = C 之莫耳比將偶氮雙異丁腈加入該反應混合物中。然後於 6 0 °C 加熱該混合物 7 2 小時。於 8 0 °C 真空下蒸發該溶劑，復原該分支聚合物，並以 SEC - DU 分析，其顯示 1 2 3 個臂。

醯酸化聚烯烴與甲基丙烯酸單體之共聚作用

實施例 1 4

五、發明說明 (60)

將溶於四氫呋喃之聚合物 B 與亦溶於四氫呋喃之 9 - BBN 以每個聚合物 B 之 $C=C$ 與 BH 為 1 / 1 之莫耳比混合。該混合物於 $40^{\circ}C$ 加熱並攪拌 2 小時。其次將甲基丙烯酸甲酯和二甲基丙烯酸仲乙基乙二醇酯以丙烯酸酯單體對聚合物 B 之莫耳比分別為 100 / 1 和 10 / 1 之比例加入。於該溶液中加入 5 增量之氧。然後將該混合物加熱至 $50^{\circ}C$ ，並攪拌 24 小時。於 $80^{\circ}C$ 真空蒸發該溶劑。形成之分支聚合物經測量具有 52 個臂。

具有聚烯烴臂之聚仲烷基胺樹枝狀體實施例 15(a) 順式丁烯二酸酐末端聚烯烴之製備

將溶於甲苯之聚合物 A 以亦溶於甲苯之 9 - BBN 以聚合物 A 中 $C=C$ 對 $B-H$ 鍵 1 = 1 之莫耳比處理之。該混合物加熱至 $40^{\circ}C$ ，並於該溫度攪拌 2 小時。之後，以原聚合物 A 中 $C=C$ 莫耳數為基準之 1 = 1 莫耳比將順式丁烯二酸酐加入該反應混合物中。空氣可進入該反應容器中，且該混合物於 $50^{\circ}C$ 攪拌 2 天。純化後復原一種順式丁烯二酸酐末端聚合物 A (聚合物 A - MAh)。

(b) 於溶解於四氫呋喃之純化聚合物 A - MAh 中加入一種第二產生代樹枝狀體， $DAB(PA)_4(PA)_8$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (61)

，其係依 WO 93 / 14147 實施例 I 至 IV，由 1，4-二氨基丁烷，丙烯腈和氫製成，其中附於聚合物 A 之 MA 基對樹枝狀體之 $-NH_2$ 基之莫耳比為 1 : 1。將該反應混合物加熱至 50 °C，並維持該溫度並攪拌 18 小時。蒸發該溶劑，並將殘留物溶於 m-二甲苯中。該 m-二甲苯加熱至 160 °C，並經由共沸混合物將水去除以使該偶合產物為亞胺形式。5 小時後，水之去除作用已完成，並於真空 80 °C 蒸發該 m-二甲苯。形成之聚合物以 SEC-DU 分析，其具有 8 個臂。

具有聚烯烴臂之異氰基酯主幹

實施例 16

經由實施例 10 a，b 之程序將聚合物 A 轉化成聚合物 A-OH，並溶於四氫呋喃。將 Tolonate HDT，一種將 1，6-二異氰酸基六甲烯三聚形成之三異氰酸酯溶於四氫呋喃中，且以每個聚合物 A-OH 1 / 2 三聚分子之莫耳比加入。將催化數量之二丁基錫月桂酸酯加入該反應混合物中，然後加熱至 50 °C 並攪拌 6 小時。然後將溶於四氫呋喃之季戊四醇以癸末端聚合物 A 0.125 / 1 之莫耳比加入反應混合物中。該混合物再攪拌 12 小時。分析由該反應復原之分支聚合物，其具有 8 個經由胺酯鍵連結之聚烯烴臂。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衆

訂

五、發明說明 (62)

具有聚烯烴臂之二氨基二苯基胺末端樹枝狀體

實施例 1 7

(a) 製備以 4, 4'-二氨基二苯基胺為末之樹枝狀體

樹枝狀體 AEB (PA)₆ 係依 WO 93 / 14147 實施例 1 - II, 以 1, 3, 5 - 三 (氨基乙基) 苯充作核與一個丙烯腈 / 氫之產生代所製成。AEB (PA)₆ 的 6 個末端氨基依 U. S 專利 4, 587, 329 號實施例 C 之程序, 以 21 個甲基丙烯酸酯對 1 個樹枝狀體之莫耳比之過量甲基丙烯酸酯反應形成 AEB (PA)₆ (MA)₁₂。該樹枝狀體溶於甲醇中, 而且將甲醇中之 4, 4'-二氨基, 二苯基胺 (DADPA) 以二胺 / 每莫耳酯基 2.5 之莫耳比混合之。該混合物維持室溫, 並以真空蒸餾法去除甲醇。分析殘留物之一 CONH - 基 (無殘留之 - CO₂CH₃) 並直接用於 (C)。

(b) 甲苯磺鹽酸酯之製備

依實施例 10 a, b 製備聚合物 B - OH 並純化之。然後將其溶於甲苯中。每莫耳聚合物 B - OH 中之 OH 添加莫耳之吡啶。然後以每莫耳 OH 1.5 莫耳之莫耳比緩慢加入 p - 甲苯磺鹽酸。該混合物於室溫攪拌 24 小時, 然後以等體積之 HCl 和冰 (1 : 1) 處理之。這些層會

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

第

訂

五、發明說明 (63)

分析，以水清洗該甲苯溶液，且於真空 30°C 去除溶劑，復原該甲苯磺鹽酸酯末端聚合物 B (聚合物 B - OTos) 。

(c) 聚合物 B - OTos 與 (AEB) (PAe) (MA)₁₂ (DADPA)₁₂ 之反應

將溶於四氫呋喃之樹枝狀體與亦溶於四氫呋喃之聚合物 B - OTos 混合，並加熱至 100°C 36 小時。然後將該溶液冷卻至室溫，並加入足夠之水性 KOH 使混合物成為鹼性。該層分離後於真空 80°C 蒸發四氫呋喃。分析形成之分支聚合物 B，其具有 12 個經由胺基連結之聚烯脲臂。

乙烯基脲末端聚烯脲之聚合作用

實施例 18

(a) 胺末端聚合物 A 與異氰酸乙烯基酯之反應

依實施例 10 a，c 製備聚合物 A - NH₂。將該純化之聚合物 A - NH₂ 溶於乾甲苯中，並與溶於乾甲苯之異氰酸 m - 異丙基 - α ， α - 二甲基苯基酯以聚合物 A - NH₂ 對 - NCO 1 : 1 之莫耳比混合。加入濃度為反應物 0.15 莫耳 % 之錫二肉桂酸二丁酯充作觸媒。混合物加溫至 35°C 並攪拌 6 小時或攪拌至紅外線光譜中 NCO

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

第

訂

五、發明說明 (64)

尖峰消失為止。該乙烯基醚聚合物 A 與甲醇沉澱並於真空 50 °C 乾燥之。

(b) 自由基聚合作用

將該乙烯基醚聚合物 A 再溶於乾甲苯中。分別以 5 / 1 和 10 / 1 單體對乙烯基聚合物之莫耳比加入苯乙烯和甲基丙烯酸加酯。以 0.15 / 1 單體莫耳比加入偶氮異丁基腈，並將該反應加熱至 60 °C。持續攪拌 24 小時，之後蒸發溶劑和任何未反應單體。將殘留物溶於汽油並沉澱於甲醇中。該分支聚合物於真空 60 °C 下乾燥並分析之，其具有 33 個聚烯烴臂。

SMA 聚合物與聚合物 A-NH₂之反應實施例 19

依實施例 10 a, c 程序製備聚合物 A-NH₂。然後將純化之聚合物 A-NH₂溶於四氫呋喃，並與亦溶於四氫呋喃，酞基對胺基莫耳比 2 / 1 比例的苯乙烯 / 順式丁烯二酸酐共聚物（順式丁烯二酸酐含量 30 wt %， $M_n = 20000$ ）混合。將反應混合物加熱至 60 °C 並攪拌 5 天。蒸發該溶劑並將殘留物溶於 m-二甲苯中。將 m-二甲苯溶液加熱至 160 °C，並以共沸混合物去除水，強迫其反應成亞胺形式。7 小時後，於真空 80 °C 蒸發該 m-二甲基。形成之聚合物以 SEC-DU 測定特色為

五、發明說明 (65)

具有 3 0 個臂。

具有聚烯烴臂之聚(乙烯基甲醚)

實施例 2 0

依實施例 1 0 a, b, 1 7 c 之程序製備聚合物 B - O T o s, 並將其溶於四氫呋喃。將一種聚(乙烯基甲醚)(縮醛化 6 0 莫耳%, 醇 3 5 莫耳%, $M_n = 10000$) 亦溶於 T H F 中。將這二種溶液混合, 得到醇官能度對甲苯磺酸酯基之莫耳比為 1 5 / 1。該混合物於 8 0 °C 攪拌 5 天。於真空去除溶劑並以 S E C - D U 分析該殘留物, 其為具有 1 2 個臂之分支聚烯烴。

奈膠結構之製備

實施例 2 1 A

將溶於甲苯之聚合物(與溶於異丙醇之 $H_2P t C l_2 \cdot 6 H_2O$ 以 1 0 0 0 / 1 之莫耳比混合。將每個分子平均含有 4 8 個 $S i - H$ 基之聚甲基氫矽氧烷 (P M H S) 加入該反應混合物, 使 $S i - H$ 對聚合物 C 中 $C = C$ 之莫耳比為 5 / 1。於 9 0 °C 攪拌該反應混合物 3 天。然後將對聚合物 C 中 $C = C$ 莫耳比為 1 / 1 之 1, 7 - 辛二烯加入, 並繼續反應。2 天後, 該反應由過量之 1 - 辛烯阻止。以 S E C - D U 分析於真空 8 0 °C 下蒸發後復原之聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (66)

物，其含有 6 個臂。

實施例 2 1 B

將溶於甲苯之聚合物 C 與溶於異丙醇之 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 以 1000 / 1 莫耳比混合。將每個分子平均含有 48 個 Si-H 基之 PMHS 加入該反應混合物，使 Si-H 對聚合物 C 中之 $C=C$ 莫耳比為 5 / 1。另外，將四甲基四乙烯基環四矽氧烷 (TMTUS) 加入反應混合物中，使 $C=C$ (TMTUS 中者) 對 PMHS 中之 Si-H 莫耳比為 0.7。該反應混合物於 90℃ 攪拌 3 天。3 天後，該反應由過量之 1-辛烯阻止。以 SEC-DU 分析於真空 80℃ 下蒸發溶劑後復原之聚合物，其含有 27 個臂。

實施例 2 1 C

重複實施例 2 1 B 之狀況，但是以 $C=C$ 對 PHMS 之 Si-H 莫耳量為 0.3 之莫耳比添加 TMTUS。以 SEC-DU 分析真空 80℃ 下蒸發溶劑後復原之聚合物，其含有 10 個臂。

具有聚烯烴臂之聚酯胺樹枝狀體

實施例 2 2

依 WO 93 / 14147 實施例，概述之程序，將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

打

五、發明說明 (67)

三 (氨基乙基) 苯，AES 和 25 % 之過量衣康酸甲酯 (MI) 於甲醇中以 40 °C 反應 24 小時。以真空蒸餾去除過量 MI 和甲醇後，AES (MI)_{0.5} 個產生代樹枝狀體由甲醇再結晶。

將該 AES (MI)_{0.5} 溶於四氫呋喃中，並與亦溶於四氫呋喃之聚合物 B-OH 以分別為 1 / 1.2 莫耳比混合。該溶液於 100 °C 攪拌 48 小時。然後溫度降至 60 °C，並於真空下蒸發該溶劑。分析形成之分支聚合物，其具有 1.2 個經由酯基連結之臂。

具有胺末端聚烯烴之異氰酸酯末端樹枝狀體實施例 23

將 TMI 和甲基 - 乙基酮肟 (MEK) 於燒瓶中以 1 : 1 莫耳比混合，其係緩慢添加酮肟，使溫度維持在 40 °C。將溶於二甲苯之辛酸鉀 (佔反應物固體重量 0.1 wt %) 加入該混合物，且該溫度上升至 85 °C。溫度維持 85 °C 1.5 小時，然後降至 30 °C。分別為 1 / 8 之莫耳比將溶於二甲苯之胺末端樹枝狀體加入 TMI - MEK 之二甲苯溶液中。該反應混合物維持 50 °C 20 小時。蒸發該溶劑，且該嵌段異氰酸酯樹枝狀體 DAB (PA)₄ (PA)₈ (TMI - B)₈ 由甲醇中再結晶。

該 DAB (PA)₄ (PA)₈ (TMI - B)₈ 於真

五、發明說明 (68)

空 10 mm 下加熱，於 130 °C 以氮清洗 30 分鐘去嵌段。溫度降至室溫，且將形成之 $\text{DAB}(\text{PA})_4(\text{PB})_8$ (TMI) 溶於二甲苯中。將溶於二甲苯之聚合物 $\text{A}-\text{NH}_2$ 以分別為 8 / 1 之莫耳比加入該樹枝狀體。該溶液加熱至 50 °C 並攪拌 24 小時。於真空蒸發溶劑，並分析復原之聚合物，其具有 8 個經由脛鍵連結之臂。

經基末端聚橋樑與延伸之異氰酸酯主幹之反應

實施例 2.4

將二異氰酸甲苯酯 (TDI) 之三官能異氰酸酯溶於四氫呋喃 (THF) 中，並於氮氣下緩慢加入反應燒瓶，同時緩慢添加溶於 THF 之三羥甲基丙烷 (TMP) 溶液。該反應物以 3 莫耳 TMP 對 1 莫耳 TDI 異氰酸酯之比例於 1.5 小時內混合，之後添加催化數量之辛酸錫。該溶液於氮下，80 °C 再攪拌 3 小時。該反應溶液於 N_2 下轉至第二個容器，以與 THF 中之 TDI 溶液於反應燒瓶中緩慢混合。 TDI 與第一反應溶液以 6 對 1 之莫耳比於 1.5 小時內混合。第二次添加辛酸錫，並將該溶液加溫至 60 °C。於 60 °C 持續攪拌 2 小時。將混合物冷卻至室溫，並以聚合物 $\text{A}-\text{OH}$ 對原異氰酸酯 6 / 1 之比例添加聚合物 $\text{A}-\text{OH}$ 。該反應混合物加溫至 60 °C 並攪拌 2 天。於真空去除 THF ，並將殘留物溶於 30 °C 己烷。緩慢添加甲醇以沉澱該聚合物。收集該沉澱物並於真空 80

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (69)

℃ 乾燥。以 S E C - D U 測量該分支聚合物，其具有 6 個臂。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

325483

公 告 審 查

修正
86.6.20 補充

六、申請專利範圍

附件一 A： 第 85108488 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 86 年 6 月修正

1. 一種梳齒狀、星狀、奈膠狀及其結構組合形式之高度分支聚烯烴聚合物，其包括多個鍵結至聚合物主幹的由 1-鏈烯聚合物所成之聚烯烴臂，該聚合主幹係由聚矽烷之同元聚合物和共聚物，丙烯酸和甲基丙烯酸及其酯類之同元聚合物和共聚物，聚乙烯基醇，聚醋酸乙烯酯及其組合，聚（乙烯基縮醛），聚（乙烯基縮酮），乙烯和烯基不飽和羧酸，其酯或酐之共聚物，苯乙烯和烯基不飽和羧酸，其酯或酐之共聚物，樹枝狀體，聚硫脲，聚環氧化物，聚異氰酸酯和延伸之異氰酸酯組成之集合中選出，此聚合物係如下製成：

(a) 將聚烯烴前臂與反應聚合主幹偶合；或

(b) 聚合聚烯烴前臂以形成高度分支聚烯烴，

其中該聚烯烴前臂係選自具有碳-碳雙鍵之聚烯烴聚合物以及以烯基，氨基，過氧基，羧酸，羧酸酯，羧酸鹵化物，羧酸酐，有機硼，氟基，異氰酸根絡，硫代基，環氧基和醛基衍生之聚烯烴聚合物組成之集合中選出。

2. 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物，其中該聚合主幹含有 4 至 300 個鍵合之聚烯烴臂。

3. 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物，其中該反應聚合主幹含有 6 至 10 個可直接或經由偶合反應與該聚烯烴臂進行反應之官能基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

4. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中該聚烯烴前臂係一種末端衍生之聚烯烴聚合物，如此該聚烯烴臂可與該聚合主幹或二官能可聚合單體反應。

5. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中該聚烯烴前臂直接或經由一種偶合反應與可形成聚合主幹之二官能聚合單體反應，然後聚合有聚烯烴臂鏈結之單體，形成一種具有聚烯烴臂鏈結之聚合主幹。

6. 如申請專利範圍第5項之分支聚合物，其中將具有聚烯烴臂鏈結之二官能聚合單體與至少一種其它可共聚單體共聚之。

7. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中該反應聚合主幹係一種由(a)含至少一個可直接與聚烯烴前臂末端不飽和反應，或可與衍生之前臂進行偶合反應之單體，與(b)至少一種其它可共聚單體形成之共聚物。

8. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中該聚烯烴前臂含有由乙烯基不飽和，亞乙烯基不飽和與伸乙烯基不飽和組成集合中選出之末端烯基不飽和。

9. 如申請專利範圍第8項之分支聚合物，其中該末端不飽和係與反應聚合主幹之官能基反應。

10. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中衍生之聚烯烴前臂係與反應聚合主幹之官能基反應。

11. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中衍生之聚烯烴前臂係與二官能聚合單體偶合，且該單體在鏈結上聚烯烴前臂後，被聚合形成具有聚烯烴臂鏈結之聚合

六、申請專利範圍

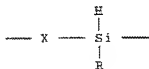
主幹。

1 2 . 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物，其中奈膠結構係由蜂巢狀和星狀分支聚烯烴與一種交聯單體偶合形成。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物，其中該聚烯烴前臂係與氫烷氧基矽烷，氫鹵矽烷，丙烯酸或甲基丙烯酸，酯，醯胺，醯基鹵或其酸酐，醋酸乙烯基酯，乙烯基醇，乙烯基胺，乙烯基氫基化合物，異氰酸乙烯基酯，乙烯基硫脲和乙烯基環氧化合物組成之集合中選出之二官能聚合單體反應。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物，其中該反應聚合主幹係由聚氫矽烷聚合物形成。

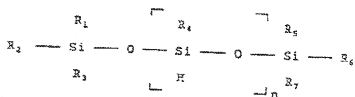
1 5 . 如申請專利範圍第 1 4 項之分支聚合物，其中該聚氫矽烷聚合物係一種具有以下通式重複單位之含矽聚合主幹：



其中 X 係鏈原子或一或多個矽原子，其形成一個由脂族基和芳族基選出之基團，且 R 係氫或有機基。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物，其中該反應聚合主幹係具有以下通式之聚氫矽氧烷：

六、申請專利範圍



其中， R_1 至 R_7 分別為獨立之氫或有機基， n 係至少為10之整數。

17. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中該聚烯烴前臂含有乙烯基不飽和或亞乙烯基不飽和形式之末端不飽和。

18. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中該聚烯烴前臂係一種具有末端不飽和之乙烯-丙烯共聚物，聚乙烯，或聚丙烯。

19. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中該聚烯烴前臂係一種乙烯，丙烯和至少一種與其共聚且含有2或多個碳對碳雙鍵與高達20個碳原子之多烯單體之共聚物。

20. 如申請專利範圍第19項之分支聚合物，其中該多烯係由非環狀多烯單體，單環多烯單體和多環多烯單體組成之集合中選出。

21. 如申請專利範圍第20項之分支聚合物，其中該多烯單體係由1,4-己二烯，二環戊二烯，原冰片二烯，5-仲甲基-2-原冰片烯，5-亞乙烯-2-原冰片烯，乙烯基原冰片烯和烷基原冰片二烯組成之集合中選出。

六、申請專利範圍

22. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中該聚烯烴臂已利用與接枝單體反應而官能化。

23. 如申請專利範圍第22項之分支聚合物，其中該接枝單體係由不飽和二羧酸酐與其對應之酸組成之集合選出。

24. 如申請專利範圍第23項之分支聚合物，其中該接枝單體係順式丁烯二酸酐，衣康酸酐，或含有4至16個碳原子之丙烯酸或甲基丙烯酸之衍生物。

25. 如申請專利範圍第24項之分支聚合物，其中該接枝單體係由丙烯酸，甲基丙烯酸，（甲基）丙烯酸縮水甘油酯，（甲基）丙烯酸甲酯，（甲基）丙烯酸乙酯和（甲基）丙烯酸叔丙酯組成之集合中選出。

26. 如申請專利範圍第22項之分支聚合物，其中該接枝單體係含有2至25個碳原子之乙烯基胺。

27. 如申請專利範圍第26項之分支聚合物，其中該乙烯胺係由烯丙基胺，N-乙烯基吡啶，N-乙烯基吡咯烷酮，乙烯基吡啶，乙烯基咪唑和乙烯基噻唑組成之集合中選出。

28. 如申請專利範圍第22項之分支聚合物，其中該接枝單體係由乙烯基矽烷和乙烯基芳基鹵化物組成之集合中選出。

29. 如申請專利範圍第19項之分支聚合物，其中該多烴佔該聚烯烴臂總重的0.1至20百分比之範圍內。

六、申請專利範圍

30. 如申請專利範圍第22項之分支聚合物，其中該接枝單體存在量佔該聚合物總重的0.1至6百分比之範圍內。

31. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中該聚烯烴前臂係以金屬錯合物觸媒系統聚合而成。

32. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中該聚烯烴前臂之數量平均分子量介於50與100,000之間。

33. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中該聚烯烴前臂之分子量分佈至少為1.0。

34. 如申請專利範圍第33項之分支聚合物，其中該聚烯烴前臂之分子量分佈為1.2至3.5。

35. 如申請專利範圍第14項之分支聚合物，其中將含有末端不飽和聚烯烴前臂與該聚氫矽烷聚合物之Si-H基反應，使聚烯烴臂與該聚合主幹偶合。

36. 如申請專利範圍第14項之分支聚合物，其中該聚烯烴前臂與一種含Si-H鍵反應，將該聚烯烴臂偶合於其上，然後聚合該單體以形成一種具有聚烯烴臂鍵合之聚矽烷聚合物主幹。

37. 如申請專利範圍第36項之分支聚合物，其中該單體與至少一種其它含矽可共聚單體共聚。

38. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中該聚合主幹係一種丙烯酸或甲基丙烯酸或該酯類及其鹽基氣衍生物之聚合物。

六、申請專利範圍

39. 如申請專利範圍第38項之分支聚合物，其中該反應聚合主幹係一種丙烯酸和甲基丙烯酸，酯類或鹽基氮與一或多種烯基不飽和可共聚單體共聚之共聚物。

40. 如申請專利範圍第39項之分支聚合物，其中該烯基不飽和單體係由一或多種乙烯，低級1-鍵烯，苯乙烯及其衍生物，乙烯基醚，乙烯基氮基化合物，不飽和二酸及其二酯和衍生物與乙烯基單體組成之集合中選出。

41. 如申請專利範圍第38項之分支聚合物，其中將衍生之聚烯烴前臂與一種單體丙烯酸或甲基丙烯酸或該酯類或其鹽基氮衍生物反應，而將聚烯烴與該單體偶合，然後聚合所成單體，形成該聚合主幹。

42. 如申請專利範圍第41項之分支聚合物，其中該衍生聚烯烴前臂與該單體之反應產物與一或多種可聚合烯基不飽和可共聚單體聚合之。

43. 如申請專利範圍第38項之分支聚合物，其中該反應聚合主幹之數量平均分子量為1000至4000。

44. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中該聚合主幹係一種順式二烯二酸酐與一種由乙烯和苯乙烯組成集合選出之共聚單體之共聚物。

45. 如申請專利範圍第44項之分支聚合物，其中該聚合主幹是一種順式丁烯二酸酐和/或乙烯與至少一種其它 α -烯烴共聚之共聚物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

46. 如申請專利範圍第45項之分支聚合物，其中該 α -烯烴係由丙烯，1-丁烯， α -甲基苯乙烯，乙炔基苯，烷基苯乙烯，乙炔基烷基苯，經鹵素取代苯乙烯及其組合組成之集合中選出。

47. 如申請專利範圍第38或44項之分支聚合物，其中該聚合主幹係與衍生之聚烯烴前臂反應。

48. 如申請專利範圍第47項之分支聚合物，其中衍生該聚烯烴前臂以引入末端胺基或末端羥基。

49. 如申請專利範圍第48項之分支聚合物，其中經由氫醌酸化作用將胺基或羥基引入該聚烯烴前臂。

50. 如申請專利範圍第44項之分支聚合物，其中該衍生之聚烯烴前臂與順式丁烯二酸酐反應以偶合該聚烯烴前臂，然後於存在有乙烯之下聚合該順式丁烯二酸酐衍生聚烯烴前臂，以形成具有順式丁烯二酸酐乙烯聚合主幹，其上有聚烯烴前臂偶合之分支聚烯烴。

51. 如申請專利範圍第44項之分支聚合物，其中該聚合主幹之數量平均分子量為500至55000。

52. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中該聚合主幹係部分水解之醋酸乙烯酯聚合物。

53. 如申請專利範圍第52項之分支聚合物，其中該聚醋酸乙烯酯已水解成具有50至80重量百分比之醇基與20至50重量百分比之醋酸乙烯酯基。

54. 如申請專利範圍第52項之分支聚合物，其中至少部分醋酸乙烯酯-乙烯醇聚合物經轉化成對應聚縮醛

六、申請專利範圍

或聚縮酮。

55. 如申請專利範圍第52項之分支聚合物，其中該聚烯烴前臂已官能化，以引入羧酸或羧酸氨基，以與反應聚合主幹反應，使該聚烯烴臂偶合於其上。

56. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物，其中該反應聚合主幹係樹枝狀體。

57. 如申請專利範圍第56項之分支聚合物，其中該樹枝狀體係以一個由氨、水、甲醇、聚鏈烯二胺，三（氨基烷基）苯，三胺，二鏈烯四胺，聚伸乙基亞胺，聚氨基烷基芳烴，雜環胺，聚伸烷基多元醇，乙二醇，聚伸烷基聚硫醇和三聚氰胺組成之集合中選出之核為基礎。

58. 如申請專利範圍第57項之分支聚合物，其中該樹枝狀體核與多官能化合物以交替方式反應，形成一或多個具有末端反應位置之產生代。

59. 如申請專利範圍第58項之分支聚合物，其中該多官能化合物含有一或多種由氨基，膈，羥基，巯基，羧基，羧烷基，醯胺基，鹵素基，醚，環氧乙基，氮丙啶基，噁唑啉基，咪唑啉基，磺酸基，膦酸基，異氰酸基與異硫氰酸基組成之集合中選出之官能基。

60. 如申請專利範圍第56項之分支聚合物，其中該樹枝狀體係由1，4-二氨基丁烷之核與丙烯膈和氫之交替反應形成。

61. 如申請專利範圍第56項之分支聚合物，其中該樹枝狀體主幹與一種一個異氰酸酯基經嵌段之二異氰酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

第

訂

線

六、申請專利範圍

酯反應。

6 2 . 如申請專利範圍第 5 6 項之分支聚合物，其中該樹枝狀體與一種芳族多元胺化合物結合，將抗氧化特性引入該樹枝狀體。

6 3 . 如申請專利範圍第 6 2 項之分支聚合物，其中一種以芳族多元胺為末端之樹枝狀體係與經衍生之聚烯烴前臂偶合，形成一種具有抗氧化特性且以樹枝狀分子充作主幹之分支聚烯烴。

6 4 . 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物，其中該聚烯烴前臂係一種乙烯與 1 - 辛烯所成具有末端不飽和之共聚物。

6 5 . 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物，其中該聚合主幹含有至少 1 0 個可與聚烯烴臂直接反應或經由偶合反應進行反應之官能基。